

PRODUCTION OF SPINEL OXIDE PARTICULATE POWDER

Patent Number: JP11343120
Publication date: 1999-12-14
Inventor(s): NAKAMURA TATSUYA; KAJIYAMA AKIHISA
Applicant(s):: TODA KOGYO CORP
Requested Patent: ☐ JP11343120
Application Number: JP19980149050 19980529
Priority Number(s):
IPC Classification: C01G45/00 ; C01G53/00 ; H01M4/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce lithium manganese spinel oxide particulate powder capable of being fired in a short time, having a narrow particle size distribution and useful as a material for a positive electrode active material.

SOLUTION: An aq. soln. of manganese acetate is spray-dried and the resultant dry powder is thermally decomposed at 350-500 deg.C in an oxygen-contg. gas to prepare manganese oxide particulate powder. This manganese oxide particulate powder is mixed with a lithium compd., 1-10 wt.% water is added to the powdery mixture and the water-contg. powdery mixture is compression- molded to form a molding having ≥ 2 g/cc molding density. This molding is fired in an oxygen-contg. gas and comminuted.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

really

Cannot get mach trans.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-343120

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.⁸ 識別記号

C 0 1 G 45/00

53/00

H 0 1 M 4/02

// H 0 1 M 4/58

F I

C 0 1 G 45/00

53/00

H 0 1 M 4/02

4/58

A

C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-149050

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月29日

(71) 出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町7番1号

(72) 発明者 中村 龍哉

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号

戸田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 梶山 亮尚

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号

戸田工業株式会社創造センター内

(74) 代理人 弁理士 伊丹 健次

(54) 【発明の名称】 スピネル酸化物粒子粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 短時間で焼成でき、粒度分布が狭く、正極活物質用材料として有用なリチウムマンガンスピネル酸化物粒子粉末を製造する。

【解決手段】 酢酸マンガンを水溶液を噴霧乾燥し、該乾燥粉末を酸素含有ガス中350～500℃で熱分解してマンガン酸化物粒子粉末を調製し、このマンガン酸化物粒子粉末とリチウム化合物とを混合し、該混合粉末に対して1～10重量%の水分を添加し、該水分含有混合粉末を圧縮成型して成型密度2 g/cc以上の成型体を得、該成型体を酸素含有ガス中にて焼成した後粉砕することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酢酸マンガン水溶液を噴霧乾燥し、該乾燥粉末を酸素含有ガス中350～500℃で熱分解してマンガン酸化物粒子粉末を調製し、このマンガン酸化物粒子粉末とリチウム化合物とを混合し、該混合粉末に対して1～10重量%の水分を添加し、該水分含有混合粉末を圧縮成型して成型密度2g/cc以上の成型体を得、該成型体を酸素含有ガス中にて焼成した後粉砕することを特徴とするリチウムマンガンスピネル酸化物粒子粉末の製造方法。

【請求項2】 マンガン酸化物粒子粉末とリチウム化合物との混合割合が、 Li/Mn モル比で0.50～0.65の範囲である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 酢酸ニッケルもしくは酢酸クロムを含んだ酢酸マンガン水溶液を噴霧乾燥し、該乾燥粉末を酸素含有ガス中350～500℃で熱分解してニッケルもしくはクロム含有マンガン酸化物粒子粉末を調製し、このニッケルもしくはクロム含有マンガン酸化物粒子粉末とリチウム化合物とを混合し、該混合粉末に対して1～10重量%の水分を添加し、該水分含有混合粉末を圧縮成型して成型密度2g/cc以上の成型体を得、該成型体を酸素含有ガス中にて焼成した後粉砕することを特徴とするリチウムマンガンスピネル酸化物粒子粉末もしくはリチウムクロムマンガンスピネル酸化物粒子粉末の製造方法。

【請求項4】 ニッケルもしくはクロム含有マンガン酸化物粒子粉末とリチウム化合物との混合割合が、 $Li/(Mn+Ni)$ もしくは $Li/(Mn+Cr)$ モル比で、0.50～0.65の範囲である請求項3記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スピネル酸化物粒子粉末の製造方法に関し、更に詳しくは、短時間で焼成でき、粒度分布が狭く、結晶性が高く、特にリチウム電池の正極活物質として有用なリチウムマンガンスピネル酸化物粒子粉末、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物粒子粉末及びリチウムクロムマンガンスピネル酸化物粒子粉末の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピューター、携帯電話等のポータブル機器の開発に伴って、その電源としての電池の需要が高まっている。特に、リチウム電池は、リチウムが原子量が小さく、かつ、イオン化エネルギーが大きい物質であることに起因して、起電力が高く、高エネルギー密度化が可能な電池が期待できることから各方面で盛んに研究が行われている。リチウム電池に用いられる正極活物質としては、4V程度の高電圧を発生させることが可能なリチウムコバルト酸化物($LiCoO_2$)、リチウムニッケル酸化物($LiNi$

O_2)、リチウムマンガンスピネル酸化物($Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$)等の研究が盛んに行われている。これらの複合酸化物は、コバルト、ニッケル、マンガンを含む酸化物原料粉末とリチウム化合物粉末とを混合し、500℃以上の高温で焼成することにより得られている。

【0003】しかしながら、この高温焼成法においては、固相反応時の酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化マンガン粒子粉末の反応性が低いため、長時間焼成することが必要であり、この高温での長時間焼成によりリチウムが蒸発する。そのため、リチウムが欠損して組成が変化しやすく、安定した品質のリチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガンスピネル酸化物が得られにくいという問題がある。

【0004】また、これらの複合酸化物は、その粉末をバインダー中に分散させて、銅などの金属板に塗布し乾燥させて電池の正極として用いられている。高温で長時間焼成して生成させた複合酸化物は、粉末粒子同士が強く融着しているため、正極活物質として使用するのに十分な粉末とするためには強力な粉砕が必要となり、エネルギーコストが高くなるばかりでなく、粉砕の媒体が磨耗して複合酸化物粉末中に混入するなどの問題点が指摘されている。

【0005】さらには、これらの正極活物質粉末はバインダー中に分散させて、銅などの金属板に塗布・乾燥させて電池の正極として用いられるのであるが、塗膜中での粒子粉末の充填度が高い程、電池の容量が高くなることから、複合酸化物の粒子形、粒度が揃っていることが重要である。

【0006】また、これらのリチウム電池正極材料においては、充放電の際に、結晶格子中のイオンサイトにリチウムイオンが電気化学的に挿入・脱離する。繰り返し充放電が行われる二次電池の正極材料においては、結晶格子中のイオンサイトにリチウムイオンが電気化学的に挿入・脱離を繰り返すことによって結晶格子が変形してしまうと、リチウムイオンの存在することのできるイオンサイト或いは結晶中でのリチウムイオンの伝導経路が消失しやすく、その結果、電気化学的な可逆性、すなわち、充放電のサイクル特性が劣化することになる。かくして、良好な充放電のサイクル特性を得ることのできる電池正極材料には、結晶性の高い粒子粉末であることが強く求められている。

【0007】さらには、より高い起電力を発生させる電池も求められており、例えば5V程度の高電圧を発生させることが可能な高電圧用の正極活物質としては、リチウムマンガンスピネル酸化物、すなわち、 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ のMnの一部をNi或いはCrで置換した材料が盛んに研究されている。これらのリチウムニッケルマンガンスピネル酸化物($Li_{1+x}Mn_{2-x-y}Ni_yO_4$)、リチウムクロムマンガンスピネル酸化物($Li_{1+x}Mn_{2-x-y}Cr_yO_4$)等の化合物は、Niもし

くはCrとMnを含む酸化原料粉末とリチウム化合物粉末とを混合し、500℃以上の高温で焼成することにより得られている。しかし、これらのCr、Ni、Mnを含む酸化原料粉末とリチウム化合物粉末を混合し、500℃以上の高温で焼成することによって得られる粒子粉末にあつては、粒子粉末中の金属イオン分布が均一とはいいがたく、このため、十分な高電圧特性が得られていない。かくして、粒子粉末中で金属イオンの分布が均一であり、十分な高電圧特性が得られるような正極活物質粒子粉末が強く要望されている。

【0008】以上のような背景から、特に正極活物質用材料として有用で、比較的低温で短時間の焼成によって得られ、しかも粒度分布が狭く、かつ、結晶性の高いリチウムマンガンスピネル酸化物粒子粉末、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物粒子粉末、リチウムクロムマンガンスピネル酸化物粒子粉末の製造方法が求められている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、比較的低温でかつ短時間の焼成反応によって合成できるとともに、粒度分布が狭く、かつ、結晶性の高い、特にリチウム電池の正極活物質として有用なリチウムマンガンスピネル酸化物、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物、リチウムクロムマンガンスピネル酸化物を製造する方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の第1は、酢酸マンガンを水溶液を噴霧乾燥し、該乾燥粉末を酸素含有ガス中350～500℃で熱分解してマンガンの酸化物粒子粉末を調製し、このマンガンの酸化物粒子粉末とリチウム化合物とを混合し、該混合粉末に対して1～10重量%の水分を添加し、該水分含有混合粉末を圧縮成型して成型密度2g/cc以上の成型体を得、該成型体を酸素含有ガス中にて焼成した後粉砕することを特徴とするリチウムマンガンスピネル酸化物粒子粉末の製造方法を内容とする。上記発明において、好ましい態様はマンガンの酸化物粒子粉末とリチウム化合物との混合割合が、 Li/Mn モル比で0.50～0.65の範囲である。

【0011】本発明の第2は、酢酸ニッケルもしくは酢酸クロムを含んだ酢酸マンガンを水溶液を噴霧乾燥し、該乾燥粉末を酸素含有ガス中350～500℃で熱分解してニッケルもしくはクロム含有マンガンの酸化物粒子粉末を調製し、このニッケルもしくはクロム含有マンガンの酸化物粒子粉末とリチウム化合物とを混合し、該混合粉末に対して1～10重量%の水分を添加し、該水分含有混合粉末を圧縮成型して成型密度2g/cc以上の成型体を得、該成型体を酸素含有ガス中にて焼成した後粉砕することを特徴とするリチウムマンガンスピネル酸化物粒子粉末もしくはリチウムクロムマンガンスピネル酸化物粒子粉末の製造方法を内容とする。上記発明において、好

ましい態様はニッケルもしくはクロム含有マンガンの酸化物粒子粉末とリチウム化合物との混合割合が、 $Li/(Mn+Ni)$ もしくは $Li/(Mn+Cr)$ モル比で、0.50～0.65の範囲である。

【0012】

【発明の実施の形態】まず、本発明に用いられるマンガンの酸化物粒子粉末は、酢酸マンガンを水溶液を噴霧乾燥し、該乾燥粉末を酸素含有ガス、例えば空気中350～500℃で熱分解することにより得られ、また本発明に用いられるニッケルもしくはクロム含有マンガンの酸化物粒子粉末は、酢酸ニッケルもしくは酢酸クロムを含んだ酢酸マンガンを水溶液を噴霧乾燥し、該乾燥粉末を酸素含有ガス、例えば空気中350～500℃で熱分解して得られる。熱分解温度が350℃未満では酢酸マンガンの熱分解が不十分であり均一な組成の酸化物粒子粉末が得られにくく、一方、500℃を越えると得られる酸化物粒子粉末の反応性が低下する。酢酸マンガンの水溶液の濃度は特に制限されないが、操作性と経済性の点から通常10～30重量%程度が好ましく、また酢酸マンガンの水溶液の酢酸ニッケルもしくは酢酸クロムの濃度も同様の理由から通常10～30重量%程度が好ましい。噴霧乾燥は特に制限されず常法で行えばよい。本発明に用いられるリチウム化合物としては、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム1水和物等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0013】本発明におけるリチウム化合物とマンガンの酸化物粒子粉末の混合比は、リチウムとマンガンの Li/Mn 、リチウムとマンガ及びニッケルの $Li/(Mn+Ni)$ 、リチウムとマンガ及びクロムの $Li/(Mn+Cr)$ のモル比で0.50～0.65の範囲が好ましい。リチウムが上記範囲よりも不足する場合は、目的とするリチウムマンガンスピネル酸化物、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物及びリチウムクロムマンガンスピネル酸化物の他に正極活物質でないマンガンの酸化物が残存し、このマンガンの酸化物を除去することは極めて困難であるため、これを含む粒子粉末を用いて正極を構成した場合、良好な電池特性、すなわち、リチウムイオン導電性を有する電解液中の電気化学的活性が得られにくい。一方、リチウムが上記範囲よりも過剰な場合は、目的とするリチウムマンガンスピネル酸化物、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物及びリチウムクロムマンガンスピネル酸化物の他に正極活物質でない物質、例えば炭酸リチウム、或いは Li_2MnO_3 が存在し、これらの炭酸リチウム、 Li_2MnO_3 も除去することが極めて困難であるため、これらを含む粒子粉末を用いて正極を構成した場合、同様に、良好な電池特性、電気化学的活性が得られにくい。

【0014】次に、マンガンの酸化物粒子粉末とリチウム化合物との混合粉末に対して1～10重量%の水分を含

有させて、この混合粉末を押出成型機、ローラーコンパクター、ディスクベレッター等により圧縮成型し、成型密度 2 g/cc 以上の成型体を作成した後に、酸素含有ガス、例えば空気中にて焼成する。混合粉末に対して水分の量が1重量%未満であると、成型体の強度が十分でないためハンドリングしにくい上に、成型体中での圧縮密度にバラツキが生じるため、これが原因となって焼成後に粉砕して得られるリチウムマンガンスピネル酸化物粒子粉末、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物粒子粉末及びリチウムクロムマンガンスピネル酸化物粒子粉末の粒度分布が広がる。一方、水分が10重量%を越えると水溶性のリチウム化合物が流出しやすく、組成が変化し、リチウムマンガンスピネル酸化物粒子粉末、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物粒子粉末、リチウムクロムマンガンスピネル酸化物粒子粉末の品質の安定さに欠ける。

【0015】また、成型密度が 2 g/cc 未満の成型体を焼成した場合には、リチウムマンガンスピネル酸化物、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物及びリチウムクロムマンガンスピネル酸化物の粒成長が十分でないため、塗布膜としたときの膜中の充填度が十分な物が得られない。成型密度の上限は特に制限されないが、余り大きくなると製造が困難となるので、通常 3.5 g/cc 、好ましくは 2.5 g/cc 程度である。

【0016】本発明における混合粉末の焼成温度は、通常 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500 \sim 750^\circ\text{C}$ の範囲であり、その焼成時間は通常 $2 \sim 20$ 時間、好ましくは $5 \sim 10$ 時間である。焼成温度が 400°C 未満の場合、 Li-Mn 、 Li-Mn-Ni もしくは Li-Mn-Cr のスピネル単相を得るのに長時間の焼成が必要となる。また結晶性の良い粒子が得られにくく、このため十分な電池特性を示さない場合がある。また焼成温度が 800°C を越える場合、 Li-Mn 、 Li-Mn-Ni もしくは Li-Mn-Cr のスピネル酸化物以外に Li_2MnO_3 等の化合物が生成・混入するため、十分な電池特性を示す粒子が得られにくい。焼成した成型体は粉砕して粒子粉末とされる。粉砕方法は特に制限されず、通常の粉砕方法が用いられる。上記の如くして得られるリチウムマンガンスピネル酸化物、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物、リチウムクロムマンガンスピネル酸化物は、それぞれ $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ で表され、 x は電池特性の点から $0 \sim 0.1$ の範囲が、また y は電池特性の点から $0 \sim 0.5$ の範囲が好適である。

【0017】

【作用】本発明において最も重要な点は、酢酸マンガンを水溶液を噴霧乾燥し、該乾燥粉末を酸素含有ガス中 $350 \sim 500^\circ\text{C}$ で熱分解してマンガンスピネル酸化物粒子粉末を調製し、このマンガンスピネル酸化物粒子粉末をマンガン原料とし

て用いて、これにリチウム化合物を混合し、この混合粉末に対して $1 \sim 10$ 重量%の水分を含有させて、この混合粉末を圧密成型して成型密度 2 g/cc 以上の成型体を作成し、その後、酸素含有ガス中にて焼成することにより、短時間でその反応が完結し、しかる後に粉砕することにより、目的とする粒度分布の揃った、結晶性の高いリチウムマンガンスピネル酸化物を生成させることができるという事実である。

【0018】また、酢酸ニッケルもしくは酢酸クロムを含んだ酢酸マンガンを水溶液を噴霧乾燥し、該乾燥粉末を酸素含有ガス中 $350 \sim 500^\circ\text{C}$ で熱分解してニッケルもしくはクロムを含有したマンガンスピネル酸化物粒子粉末を調製し、このニッケル或いはクロムを含有したマンガンスピネル酸化物粒子粉末をマンガン原料として用いて、これにリチウム化合物を混合し、この混合粉末に対して $1 \sim 10$ 重量%の水分を含有させて、この混合粉末を圧縮成型して成型密度 2 g/cc 以上の成型体を作成し、その後、酸素含有ガス中にて焼成することにより、短時間でその反応が完結し、しかる後に粉砕することにより、目的とする粒度分布の揃った、結晶性の高いリチウムニッケルマンガンスピネル酸化物、リチウムクロムマンガンスピネル酸化物を生成させることができるという事実である。

【0019】一般に焼成時の固相反応は、原料粉末粒子同士の接点での相互拡散によって進行するものと考えられている。本発明者らは、リチウム化合物とマンガンスピネル酸化物、リチウム化合物とニッケル或いはクロムを含有したマンガンスピネル酸化物の場合、リチウムの融点がマンガンスピネル酸化物、ニッケル或いはクロムを含有したマンガンスピネル酸化物の融点より大幅に低く、リチウムの拡散の方がマンガンの遷移金属の拡散よりも容易であり、主にリチウムがマンガンスピネル酸化物粒子、ニッケル或いはクロムを含有したマンガンスピネル酸化物粒子の中へ拡散することで反応が進行するものと考えている。この考えに基づけば、リチウム化合物よりも、マンガンスピネル酸化物粒子、ニッケル或いはクロムを含有したマンガンスピネル酸化物粒子の選択が重要であり、これによって、短時間でその反応が完結し、目的とする粒度分布の揃った、結晶性の高いリチウムマンガンスピネル酸化物、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物、リチウムクロムマンガンスピネル酸化物を生成させることができるものと考えた。

【0020】そして種々検討の結果、酢酸マンガンを水溶液を噴霧乾燥し、該乾燥粉末を空気中 $350 \sim 500^\circ\text{C}$ で熱分解してマンガンスピネル酸化物粒子粉末を調製し、このマンガンスピネル酸化物粒子粉末をマンガン原料として用いると、焼成時にリチウムとの反応が速やかに進行し、すなわちマンガン原料の反応性が向上し、短時間でその反応が完結し、しかも結晶性の高いリチウムマンガンスピネル酸化物を生成させることができた。また、酢酸ニッケル或いは酢酸クロムを含有した酢酸マンガンを水溶液を噴霧乾燥し、該乾燥粉末を空気中 $350 \sim 500^\circ\text{C}$

℃で熱分解してニッケル或いはクロム含有マンガ酸化物粒子粉末を調製し、このニッケル或いはクロム含有マンガ酸化物粒子粉末をマンガ原料として用いると、焼成時にリチウムとの反応が速やかに進行、すなわちマンガ原料の反応性が向上し、短時間でその反応が完結し、しかも結晶性の高いリチウムニッケルマンガスピネル酸化物、リチウムクロムマンガスピネル酸化物を生成させることができた。

【0021】本発明の方法によりマンガ原料の反応性が向上し、短時間でその反応が完結し、しかも結晶性の高いリチウムマンガスピネル酸化物、リチウムニッケルマンガスピネル酸化物、リチウムクロムマンガスピネル酸化物を生成させることができる理由については未だ明らかでないが、本発明の方法によって調製されたマンガ酸化物粒子粉末、ニッケル或いはクロム含有マンガ酸化物粒子粉末が、極めて純度が高く、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の不純物濃度が著しく低いことに起因しているものと考えられる。さらには、酢酸ニッケル或いは酢酸クロムを含有した酢酸マンガ水溶液を噴霧乾燥し、熱分解によって調製したマンガ酸化物粒子粉末中では、ニッケル或いはクロムとマンガとがイオン状態で混合された水溶液中での状態を保持しているため、均一性が極めて優れたものであり、この原料粉末中での均一性に起因して、得られるリチウムニッケルマンガスピネル酸化物、リチウムクロムマンガスピネル酸化物中でも均一な金属イオン分布をもった粒子粉末を生成させることができることに因るものと考えられる。

【0022】また、原料粉末が反応性に富んでいることと、混合粉末に対して1～10重量%の水分を含有させて、この混合粉末を圧縮成型して成型密度2g/cc以上の成型体を作成することにより、粒度分布の揃ったリチウムマンガスピネル酸化物粒子、リチウムニッケルマンガスピネル酸化物粒子、リチウムクロムマンガスピネル酸化物粒子が生成するものと考えられる。圧縮成型の際に、水分を含まないドライの粉末では粒子粉末が滑りにくく、従って系全体に圧縮圧力が均一に伝達しにくいいため、圧縮密度のバラツキが生じる。これに対して、系内に特定量の水分を含ませることで粒子粉末が滑りやすくなり、系全体に圧縮圧力が均一に伝達し均一な成型体ができるために、それを焼成して得られるリチウムマンガスピネル酸化物粒子、リチウムニッケルマンガスピネル酸化物粒子、リチウムクロムマンガスピネル酸化物粒子の粒度分布が揃ったものとなるものと考えられる。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、反応生成物粉末の同定、その結晶構造は、X線回折(RIGAKU, Mn-filtered Fe-K α , 40kV a

nd 20mA)により調べた。また、粒子の形態は走査型電子顕微鏡観察により観察した。

【0024】実施例1

<リチウムマンガスピネル酸化物の製造>酢酸マンガ水溶液(濃度=20重量%)を噴霧乾燥し、該乾燥粉末を空气中400℃で熱分解して、マンガ酸化物粒子粉末を調製した。このマンガ酸化物粒子粉末と水酸化リチウム1水和物[Li(OH)H₂O]をモル比Li/Mn=0.52となるように秤量して機械的に混合し、得られた混合粉末に対して5重量%の水分を噴霧した。この混合粉末をローラーコンパクターにより圧縮成型し、成型密度2.2g/ccの成型体を作成した。この成型体を電気炉に入れて700℃に加熱し、空气中で10時間反応させた。得られた成型体を乳鉢にて粉碎し、黒色粉末を得た。得られた黒色粉末は、図1のX線回折図に示す通り、リチウムマンガスピネル酸化物(Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄)粉末であり、良好な結晶性を有しており、その粒子は図2の走査型電子顕微鏡写真に示すように粒度の揃ったものであった。

【0025】<電気化学特性の評価>次に、以上のようにして得られたリチウムマンガスピネル酸化物について、電極活物質としての電気化学特性をポテンシャルスイープ法により評価した。測定用正極電極として、リチウムマンガスピネル酸化物に、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレンを20重量%、導電材としてケッチェンブラックを5重量%混合し、この混合物を0.1g秤量し、集電体としてチタンのメッシュに充填し、作用電極とした。負極電極として、金属リチウム箔をステンレス鋼メッシュに充填した。更に参照電極としてはリチウム金属を用いた。LiPF₆を、エチレンカルボネート、メチルエチルカルボネートを体積比で1:1に混合した溶媒中に1Mの濃度で溶解させたものを電解質として用いた。

【0026】以上の測定用正極作用電極、負極、参照電極、電解質を用いて電気化学測定セルを構成した。この電気化学セルを用い、金属リチウム電極基準で3.0～4.2Vの電位範囲、電流0.5mA/cm²にて充放電曲線を調べた。このリチウムマンガスピネル酸化物の電気化学的活性の指標として、この充放電の電気容量を求めたところ、122mAh/gであった。反応生成条件及び得られた反応生成物の特性を表1に示した。

【0027】実施例2～5、比較例1～4

マンガ酸化物原料の種類、含有水分量、成型密度、焼成温度及び時間を種々変化させた以外は、前記実施例1と同様にして反応生成物粉末を得た。この時の反応生成条件及び得られた反応生成物の特性を表1に示した。実施例2～5で得られた粒子粉末は、いずれもリチウムマンガスピネル酸化物(Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄)と同型の構造を有しており、結晶性が高く、粒度分布が揃っている粒子からなることが認められた。一方、比較例1で

得られた粒子粉末は、リチウムマンガンスピネル酸化物とマンガン酸化物 ($\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$) の混合物であった。比較例2で得られた粒子粉末は、リチウムマンガンスピネル酸化物とリチウムマンガン酸化物 (Li_2MnO_3) の混合物であった。比較例3で得られた粒子粉末は、リチウムマンガンスピネル酸化物と同型の構造を有しているが、粒度分布が均斉でない粒子からなっていた。比較例4で得られた粒子粉末はリチウムマンガンスピネル酸化物であったが、結晶性が低い粒子粉末であっ

た。表1には、前記の実施例1と同様にして調べた充放電の電気容量を示した。これらの結果より、実施例1〜5で得られたリチウムマンガンスピネル酸化物を用いた場合の充放電の電気容量は、比較例1〜4のものに比べて大きな値を示しており、本発明により、高い電気化学的活性を示す優れたリチウムマンガンスピネル酸化物が得られることがわかる。

【0028】

【表1】

	酢酸加熱 分解温度 (°C)	Li/Mn モル比	含有 水分量 (重量%)	成型 密度 (g/cc)	焼 成		反応生成物	充 放 電 電気容量 (mAh/g)
					温度 (°C)	時間 (hrs)		
実施例1	400	0.52	5.0	2.2	700	10.0	Li-Mnスピネル酸化物	122
実施例2	500	0.52	5.0	2.4	800	5.0	Li-Mnスピネル酸化物	115
実施例3	400	0.52	1.0	2.3	600	10.0	Li-Mnスピネル酸化物	118
実施例4	450	0.52	4.5	2.2	750	6.0	Li-Mnスピネル酸化物	120
実施例5	400	0.52	8.5	2.5	500	10.0	Li-Mnスピネル酸化物	114
比較例1	700	0.52	5.0	2.2	650	10.0	Li-Mnスピネル酸化物 + $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$	75
比較例2	550	0.52	1.0	2.0	850	5.0	Li-Mnスピネル酸化物 + Li_2MnO_3	80
比較例3	400	0.52	0.5	1.8	600	5.0	Li-Mnスピネル酸化物 粒度分布不均斉	92
比較例4	500	0.52	10.0	1.5	500	10.0	Li-Mnスピネル酸化物 結晶性低い	85

【0029】実施例6

＜リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物の製造＞酢酸マンガニと酢酸ニッケルとの混合水溶液（濃度＝20重量%、 $\text{Ni}/\text{Mn}=1/4$ ）を噴霧乾燥し、該乾燥粉末を空气中400°Cで熱分解して、マンガニ－ニッケル複合酸化物粒子粉末を調製した。このマンガニ－ニッケル複合酸化物粒子粉末と水酸化リチウム1水和物〔 Li

$(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ 〕をモル比 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni})=0.52$ となるように秤量して機械的に混合、得られた混合粉末に対して5重量%の水分を噴霧した。この混合粉末を圧縮成型し、成型密度2.0 g/ccの成型体を作成した。この成型体を電気炉に入れて650°Cに加熱し空气中で10時間反応させた。得られた成型体を乳鉢にて粉碎し、黑色粉末を得た。得られた黑色粉末は、X線回折

図の結果、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物 ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$) 粉末であり、良好な結晶性を有しており、その粒子は走査型電子顕微鏡観察から粒度の揃ったものであった。

【0030】＜電気化学特性の評価＞次に、以上のようにして得られたリチウムニッケルマンガンスピネル酸化物について、電極活物質としての電気化学特性をポテンシャルスイープ法により評価した。測定用正極電極として、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物に、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレンを20重量%、導電材としてケッチェンブラックを5重量%混合し、この混合物を0.1g秤量し、集電体としてチタンのメッシュに充填し、作用電極とした。負極電極として、金属リチウム箔をステンレス鋼メッシュに充填した。更に参照電極としてはリチウム金属を用いた。 LiPF_6 を、エチレンカルボネート、メチルエチルカルボネートを体積比で1:1に混合した溶媒中に1Mの濃度で溶解させたものを電解質として用いた。

【0031】以上の測定用正極作用電極、負極、参照電極、電解質を用いて電気化学測定セルを構成した。この電気化学セルを用い、金属リチウム電極基準で3.0～4.9Vの電位範囲、電流0.5mA/cm²にて充放電曲線を調べた。このリチウムニッケルマンガンスピネル酸化物の電気化学的活性の指標として、この充放電の電気容量を求めたところ、100mAh/gであった。反応生成条件及び得られた反応生成物の特性を表2に示した。

【0032】実施例7～10、比較例5～8
マンガナーニッケル複合酸化物原料の種類、含有水分

量、成型密度、焼成温度、及び焼成時間を種々変化させた以外は、前記実施例6と同様にして反応生成物粉末を得た。この時の反応生成条件及び得られた反応生成物の特性を表2に示した。表2から、実施例6～10で得られた粒子粉末はいずれも、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物 ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$) と同型の構造を有しており、結晶性が高く、粒度分布が揃っている粒子からなることが認められた。一方、比較例5で得られた粉末は、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物とニッケル酸化物 (NiO) の混合物であった。比較例6で得られた粒子粉末は、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物とリチウムマンガン酸化物 (Li_2MnO_3) の混合物であった。比較例7で得られた粒子粉末は、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物と同型の構造を有しているが、粒度分布が均斉でない粒子からなっていた。比較例8で得られた粒子粉末はリチウムニッケルマンガンスピネル酸化物であったが、結晶性が低い粒子粉末であった。表2には、前記の実施例6と同様にして調べた充放電の電気容量を示した。これらの結果より、実施例6～10で得られたリチウムニッケルマンガンスピネル酸化物を用いた場合の充放電の電気容量は、比較例5～8のものに比べて大きな値を示しており、本発明により、高い電気化学的活性を示す優れたリチウムニッケルマンガンスピネル酸化物が得られることがわかる。

【0033】

【表2】

	酢酸Li・ 酢酸Ni熱 分解温度 (°C)	Li/Mn+Ni モル比	含 有 水分量 (重量%)	成型 密度 (g/cc)	焼 成		反 応 生 成 物	充 放 電 電気容量 (mAh/g)
					温度 (°C)	時間 (hrs)		
実施例6	400	0.52	5.0	2.0	650	10.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物	100
実施例7	500	0.52	8.0	2.5	800	6.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物	92
実施例8	380	0.52	2.0	2.2	480	10.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物	94
実施例9	400	0.52	5.5	2.1	600	7.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物	98
実施例10	450	0.52	10.0	2.6	750	8.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物	97
比較例5	750	0.52	6.0	2.3	700	8.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物 + NiO	55
比較例6	800	0.52	4.0	2.1	850	5.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物 + Li ₂ MnO ₃	62
比較例7	450	0.52	0.5	1.7	800	6.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物 粒度分布不均斉	72
比較例8	400	0.52	5.0	1.9	500	10.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物 結晶性低い	69

【0034】実施例11～14、比較例9～12
 <リチウムクロムマンガンスピネル酸化物の製造>酢酸マンガンと酢酸ニッケルとの混合水溶液（濃度＝20重量％、Ni/Mn＝1/4）に代えて、酢酸マンガンと酢酸クロムとの混合水溶液（濃度＝20重量％、Cr/Mn＝1/4）を用いて調製したマンガン・クロム複合酸化物原料の種類、含有水分量、成型密度、焼成温度及び時間を種々変化させた以外は、前記の実施例6と同様にして反応生成物粉末を得た。この時の反応生成条件及び得られた反応生成物の特性を表3に示した。実施例11～14で得られた粒子粉末はいずれも、リチウムクロムマンガンスピネル酸化物（ $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ ）と同型の構造を有しており、結晶性が高く、粒度分布が揃っている粒子からなることが認められた。一方、比較例9で得られた粒子粉末は、リチウムクロムマンガンスピネル酸化物とマンガン酸化物（ $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ）の混合物であった。比較例10で得られた粒子粉末

は、リチウムクロムマンガンスピネル酸化物とリチウムマンガン酸化物（ Li_2MnO_3 ）の混合物であった。比較例11で得られた粒子粉末は、リチウムクロムマンガンスピネル酸化物と同型の構造を有しているが、粒度分布が均斉でない粒子からなっていた。比較例12で得られた粒子粉末はリチウムクロムマンガンスピネル酸化物であったが、結晶性が低い粒子粉末であった。
 <電気化学特性の評価>表3には、前記の実施例6と同様にして調べた充放電の電気容量を示した。これらの結果より、実施例11～14で得られたリチウムクロムマンガンスピネル酸化物を用いた場合の充放電の電気容量は、比較例9～12のものに比べて大きな値を示しており、本発明により、高い電気化学的活性を示す優れたリチウムクロムマンガンスピネル酸化物が得られることがわかる。

【0035】

【表3】

	酢酸Li・ 硝酸Cr熱 分解温度 (℃)	Li/Mn+Cr モル比	含 有 水分量 (重量%)	成型 密度 (g/cc)	焼 成		反 応 生 成 物	充 放 電 電 気 容 量 (mAh/g)
					温度 (℃)	時間 (hrs)		
実施例11	500	0.52	5.0	2.3	750	8.0	Li-Mn-Crスピネル酸化物	93
実施例12	450	0.52	2.0	2.2	650	10.0	Li-Mn-Crスピネル酸化物	98
実施例13	400	0.52	6.5	2.4	700	8.0	Li-Mn-Crスピネル酸化物	96
実施例14	450	0.52	9.5	2.5	550	10.0	Li-Mn-Crスピネル酸化物	95
比較例9	750	0.52	5.0	2.3	650	10.0	Li-Mn-Crスピネル酸化物 γ - Mn_2O_3	63
比較例10	700	0.52	3.0	2.2	850	8.0	Li-Mn-Crスピネル酸化物 Li_2MnO_3	52
比較例11	450	0.52	0.7	2.1	650	8.0	Li-Mn-Crスピネル酸化物 粒度分布不均斉	74
比較例12	500	0.52	6.0	1.5	550	10.0	Li-Mn-Crスピネル酸化物 結晶性低い	65

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、短時間の焼成によって、粒度の揃った、しかも結晶性の高いリチウムマンガンスピネル酸化物粒子粉末、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物粒子粉末、リチウムクロムマンガンスピネル酸化物粒子粉末を提供することが可能である。また、本発明によって得られたリチウムマンガンスピネル酸化物粒子粉末、リチウムニッケルマンガンスピネル酸化物粒子粉末、リチウムクロムマンガンスピネル酸化物

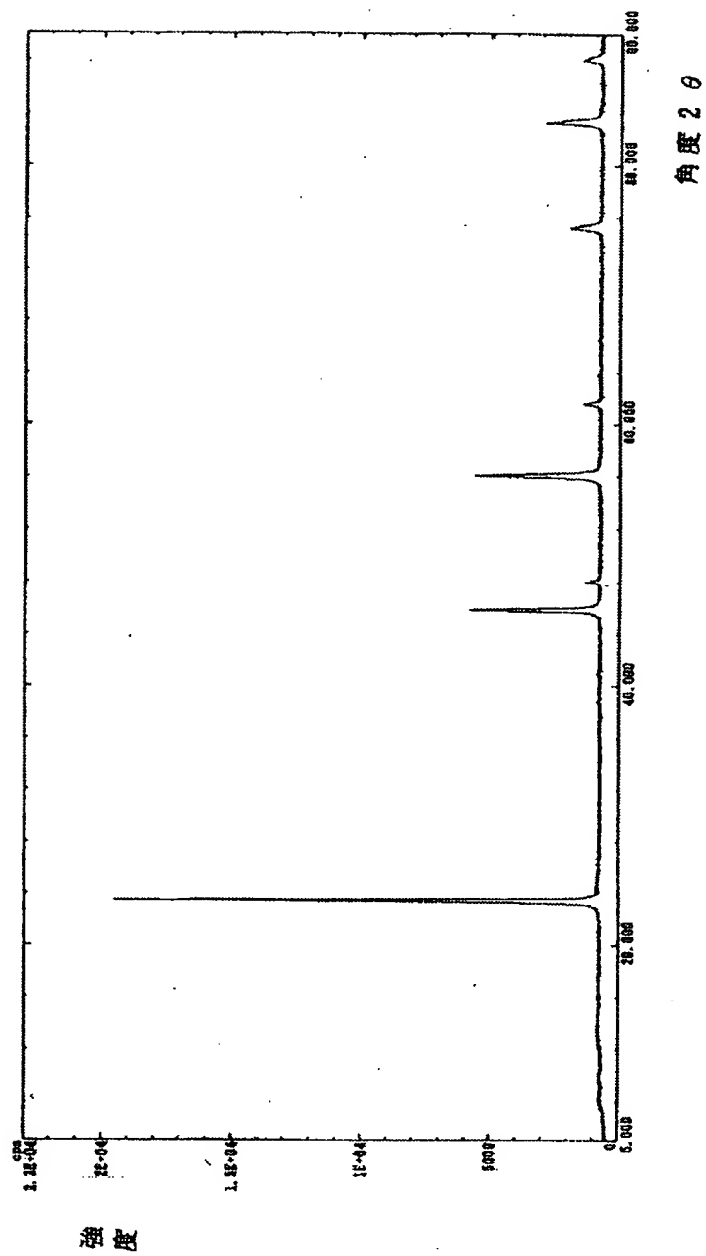
粒子粉末は、リチウム電池の正極活物質として作用し、起電力が高く、高エネルギー密度化が可能なりチウム電池の正極活物質用材料として有用である。

【図面の簡単な説明】

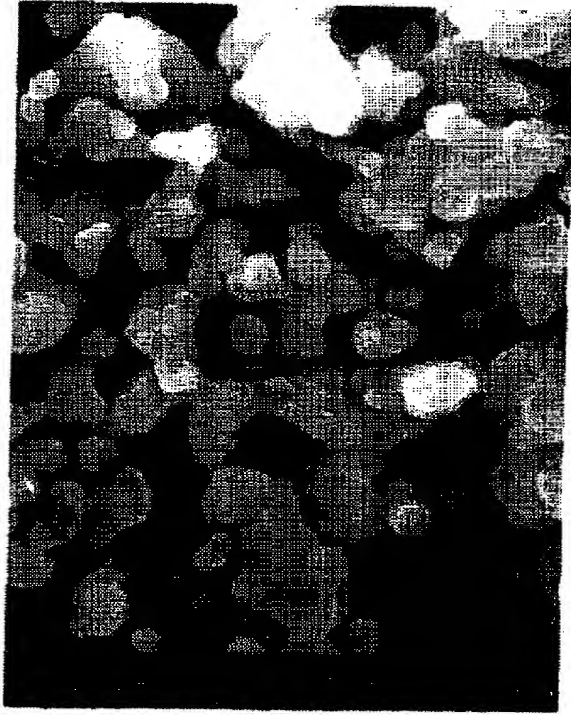
【図1】実施例1で得られたリチウムマンガンスピネル酸化物粒子粉末のX線回折図である。

【図2】実施例1で得られたリチウムマンガンスピネル酸化物の走査型電子顕微鏡写真（10000倍）である。

【図1】



【図2】



*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention can be calcinated in more detail about the manufacture method of spinel oxide particle powder in a short time, and particle size distribution are narrow, and crystallinity is high and is related with the manufacture method of lithium manganese spinel oxide particle powder useful especially as a positive active material of a lithium cell, lithium nickel manganese spinel oxide particle powder, and lithium chromium manganese spinel oxide particle powder.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the need of the cell as the power supply is increasing with development of portable devices, such as a personal computer and a cellular phone. Especially a lithium cell originates in it being the matter with large ionization energy small [a lithium / atomic weight], its electromotive force is high, and since the cell in which the formation of high-energy density is possible is expectable, research is done briskly [every direction]. Research of the lithium cobalt oxide (LiCoO_2) as a positive active material used for a lithium cell which can generate the about [4V] high voltage, a lithium nickel oxide (LiNiO_2), a lithium manganese spinel oxide ($\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_2\text{-X O}_4$), etc. is done briskly. These multiple oxides mix the oxide raw material powder and lithium compound powder containing cobalt, nickel, and manganese, and are obtained by calcinating at the elevated temperature of 500 degrees C or more.

[0003] However, in this elevated-temperature calcinating method, it is required for the reactivity of the cobalt oxide of solid phase reaction time, nickel oxide, and manganese oxide particle powder to calcinate a low sake for a long time, and a lithium evaporates by prolonged baking in this elevated temperature. Therefore, a lithium suffers a loss and there is a problem that the lithium cobalt oxide of the quality by which composition tended to change and was stabilized, a lithium nickel oxide, and a lithium manganese spinel oxide are hard to be obtained.

[0004] Moreover, these multiple oxides make it distribute in a binder, make metal plates, such as copper, apply and dry the powder, and are used as a positive electrode of a cell. Since powder particles are welding firmly the multiple oxide which calcinated for a long time and was made to generate at an elevated temperature, in order to consider as enough powder to use it as a positive active material, powerful pulverization is needed, energy cost not only becomes high, but it wears the medium of pulverization out and the trouble of mixing into multiple-oxide powder is pointed out.

[0005] Furthermore, although these positive-active-material powder is distributed in a binder, metal plates, such as copper, are applied and dried and it is used as a positive electrode of a cell, it is so important that the degree of restoration of the particle powder in the inside of a paint film is high that the capacity of a cell is high and the particle form of a multiple oxide and grain size have gathered from the bird clapper.

[0006] Moreover, it sets into such lithium cell positive-electrode material, and a lithium ion inserts and ****s electrochemically to the ion site in a crystal lattice in the case of charge and discharge. In the positive-electrode material of the rechargeable battery with which repeat charge and discharge are performed, when a lithium ion repeats insertion and desorption electrochemically to the ion site in a crystal lattice and a crystal lattice deforms, the ion site where a lithium ion can exist, or the conduction path of the lithium ion of a under [a crystal] will tend to disappear, consequently electrochemical reversibility, i.e., the cycle property of charge and discharge, will deteriorate. The cell positive-electrode material which can acquire the cycle property of good charge and discharge in this way is called on to be crystalline high particle powder.

[0007] Furthermore, as a positive active material for high voltages which the cell made to generate higher electromotive force is also called for, for example, can generate the about [5V] high voltage, it is the lithium manganese spinel oxide 4, i.e., $\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_2\text{-X O}$. The material which replaced a part of Mn by nickel or Cr is studied

briskly. Compounds, such as these lithium nickel manganese spinel oxides ($\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_{2-X-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$) and a lithium chromium manganese spinel oxide ($\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_{2-X-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$), mix the oxide raw material powder and lithium compound powder containing nickel, or Cr and Mn, and are obtained by calcinating at the elevated temperature of 500 degrees C or more. However, the oxide raw material powder and lithium compound powder containing these Cr(s), nickel, and Mn are mixed, if it is in the particle powder obtained by calcinating at the elevated temperature of 500 degrees C or more, the metal ion distribution in particle powder is hard to be called homogeneity, and, for this reason, sufficient high-voltage property is not acquired. In this way, the distribution of a metal ion is uniform in particle powder, and positive-active-material particle powder with which sufficient high-voltage property is acquired is demanded strongly.

[0008] It is useful as a charge of positive-active-material material, and is comparatively obtained from the above backgrounds by short-time baking at low temperature, and, moreover, the manufacture method of crystalline high lithium manganese spinel oxide particle powder with narrow and particle size distribution, lithium nickel manganese spinel oxide particle powder, and lithium chromium manganese spinel oxide particle powder is searched for.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, this invention is low temperature comparatively, and it aims to let particle size distribution offer the method of manufacturing a narrow and lithium manganese spinel oxide useful especially as a positive active material of a lithium cell with high crystallinity, a lithium nickel manganese spinel oxide and a lithium chromium manganese spinel oxide while it is compoundable with a short-time baking reaction.

[0010]

[Means for Solving the Problem] Namely, the 1st of this invention carries out spray drying of the manganese acetate solution, pyrolyzes this dryness powder at 350-500 degrees C among oxygen content gas, and prepares manganic acid ghost particle powder. Mix this manganic acid ghost particle powder and lithium compound, and 1 - 10% of the weight of moisture is added to this end of mixed powder. Compression molding of this end of moisture content mixed powder is carried out, a molding object with a molding density of 2g [cc] or more is acquired, and the manufacture method of the lithium manganese spinel oxide particle powder characterized by grinding after calcinating this molding object in oxygen content gas is made into the contents. In the above-mentioned invention, the ranges of the mixed rate of manganic acid ghost particle powder and a lithium compound of a desirable mode are 0.50-0.65 in a Li/Mn mole ratio.

[0011] Spray drying of the manganese acetate solution containing the 2nd nickel acetate of this invention or the chromium acetate is carried out. Pyrolyze this dryness powder at 350-500 degrees C among oxygen content gas, and nickel or chromium content manganic acid ghost particle powder is prepared. This nickel or chromium content manganic acid ghost particle powder, and a lithium compound are mixed. Add 1 - 10% of the weight of moisture to this end of mixed powder, carry out compression molding of this end of moisture content mixed powder, and a molding object with a molding density of 2g [cc] or more is acquired. The manufacture method of the lithium manganese spinel oxide particle powder characterized by grinding after calcinating this molding object in oxygen content gas, or lithium chromium manganese spinel oxide particle powder is made into the contents. In the above-mentioned invention, the mixed rate of nickel or chromium content manganic acid ghost particle powder, and a lithium compound is Li/(Mn+nickel), or Li/(Mn+Cr) mole ratio, and the ranges of a desirable mode are 0.50-0.65.

[0012]

[Embodiments of the Invention] First, the nickel or the chromium content manganic acid ghost particle powder which the manganic acid ghost particle powder used for this invention carries out spray drying of the manganese acetate solution, and is obtained by pyrolyzing this dryness powder at 350-500 degrees C among oxygen content gas, for example, air, and is used for this invention carries out spray drying of the manganese acetate solution containing the nickel acetate or the chromium acetate, pyrolyzes this dryness powder at 350-500 degrees C among oxygen content gas, for example, air, and is obtained. The reactivity of the oxide particle powder with which pyrolysis temperature will be obtained if the oxide particle powder of composition that less than 350 degrees C of the pyrolysis of manganese acetate are insufficient and uniform is hard to be obtained and exceeds 500 degrees C on the other hand falls. Although especially the concentration of manganese acetate solution is not restricted, about 10 - 30 % of the weight is usually usually desirable from the point of operability and economical efficiency from the reason nil why it is desirable and the nickel acetate of manganese acetate solution or the concentration of a chromium acetate also has about 10 - 30 same % of the weight. What is necessary is not to restrict especially spray drying but just to perform it by the conventional method. as a lithium compound used for this invention, lithium-carbonate, lithium-oxide, lithium-hydroxide, and lithium-hydroxide 1 hydrate etc. is mentioned, and these are independent -- or two or more sorts are combined and it is used

[0013] The mixing ratio of the lithium compound in this invention and manganic acid ghost particle powder has the

desirable range of 0.50-0.65 at the mole ratio of a lithium, manganese (Li/Mn) and a lithium, manganese and nickel [Li (Mn+nickel)], a lithium, manganese, and chromium [Li/(Mn+Cr)]. The manganic acid ghost which is not a positive active material remains besides the lithium manganese spinel oxide made into the purpose when lithiums run short rather than the above-mentioned range, a lithium nickel manganese spinel oxide, and a lithium chromium manganese spinel oxide, and since it is very difficult to remove this manganic acid ghost, when a positive electrode is constituted using the particle powder containing this, a good cell property, i.e., the electrochemical activity in the electrolytic solution which has lithium ion conductivity, is hard to be acquired. On the other hand, when a lithium is more superfluous than the above-mentioned range The matter which is not a positive active material besides the target lithium manganese spinel oxide, a lithium nickel manganese spinel oxide, and a lithium chromium manganese spinel oxide, For example, a lithium carbonate or Li_2MnO_3 It exists and they are these lithium carbonates and Li_2MnO_3 . Since it is very difficult to remove, when a positive electrode is constituted using the particle powder containing these, a good cell property and electrochemical activity are hard to be obtained similarly.

[0014] Next, after making 1 - 10% of the weight of moisture contain to the mixed-powder end of manganic acid ghost particle powder and a lithium compound, carrying out compression molding of this end of mixed powder by the extrusion briquetting machine, the roller compactor, the disk pelleter, etc. and creating a molding object with a molding density of 2g [cc] or more, it calcinates in oxygen content gas, for example, air. since the intensity of a molding object is not enough, when it is it hard to handle that the amount of moisture is less than 1 % of the weight to the end of mixed powder -- molding -- since variation arises in the pressed density in the inside of the body, this becomes a cause and the particle size distribution of the lithium manganese spinel oxide particle powder ground and obtained after baking, lithium nickel manganese spinel oxide particle powder, and lithium chromium manganese spinel oxide particle powder become large On the other hand, if moisture exceeds 10 % of the weight, a water-soluble lithium compound will tend to flow out, composition changes, and the stability of the quality of lithium manganese spinel oxide particle powder, lithium nickel manganese spinel oxide particle powder, and lithium chromium manganese spinel oxide particle powder is missing.

[0015] Moreover, since grain growth of a lithium manganese spinel oxide, a lithium nickel manganese spinel oxide, and a lithium chromium manganese spinel oxide is not enough when molding density calcinates a less than 2g [cc] molding object, objects with the enough degree of restoration in the film when considering as an application film are not obtained. Although especially the upper limit of molding density is not restricted, since manufacture will become difficult if it becomes not much large, 3.5g /is [cc] usually about 2.5g/cc preferably.

[0016] The range of 400-800 degrees C of burning temperature in the end of mixed powder in this invention is usually 500-750 degrees C preferably, and the firing time is usually 5 - 10 hours preferably for 2 to 20 hours. When burning temperature is less than 400 degrees C, prolonged baking is needed for obtaining the spinel single phase of Li-Mn, Li-Mn-nickel, or Li-Mn-Cr. Moreover, a crystalline good particle is hard to be obtained and, for this reason, sufficient cell property may not be shown. moreover, the case where burning temperature exceeds 800 degrees C -- except for the spinel oxide of Li-Mn, Li-Mn-nickel, or Li-Mn-Cr -- Li_2MnO_3 etc. -- in order that a compound may generate and mix the particle which shows sufficient cell property is hard to be obtained The calcinated molding object is pulverized and let it be particle powder. Especially the pulverization method is not restricted but the usual pulverization method is used. The lithium manganese spinel oxide which are obtained by carrying out like the above, a lithium nickel manganese spinel oxide, and a lithium chromium manganese spinel oxide They are $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_{2-X-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$, and $\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_{2-X-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$, respectively. It is expressed and the range of x of 0-0.5 is [the range of 0-0.1] suitable for y from the point of a cell property from the point of a cell property again.

[0017]

[Function] In this invention, the most important point carries out spray drying of the manganese acetate solution. Pyrolyze this dryness powder at 350-500 degrees C among oxygen content gas, and manganic acid ghost particle powder is prepared. A lithium compound is mixed to this, using this manganic acid ghost particle powder as a manganese raw material. By making 1 - 10% of the weight of moisture contain to this end of mixed powder, carrying out consolidation molding of this end of mixed powder, creating a molding object with a molding density of 2g [cc] or more, and calcinating in oxygen content gas after that It is the fact of the ability to make a crystalline high lithium manganese spinel oxide generate that the target particle size distribution gathered, by completing the reaction for a short time, and grinding after an appropriate time.

[0018] Moreover, spray drying of the manganese acetate solution containing the nickel acetate or the chromium acetate is carried out. The manganic acid ghost particle powder which pyrolyzed this dryness powder at 350-500 degrees C among oxygen content gas, and contained nickel or chromium is prepared. The manganic acid ghost particle powder containing this nickel or chromium is used as a manganese raw material. By mixing a lithium compound to this,

making 1 - 10% of the weight of moisture contain to this end of mixed powder, carrying out compression molding of this end of mixed powder, creating a molding object with a molding density of 2g [cc] or more, and calcinating in oxygen content gas after that It is the fact of the ability to make a crystalline high lithium nickel manganese spinel oxide and a lithium chromium manganese spinel oxide generate that the target particle size distribution gathered, by completing the reaction for a short time, and grinding after an appropriate time.

[0019] Generally it is thought that the solid phase reaction at the time of baking advances according to the counter diffusion in the contact of raw material powder particles. In the case of the manganic acid ghost to which this invention persons contained a lithium compound, a manganic acid ghost and a lithium compound, nickel, or chromium Are more sharply [than the melting point of the manganic acid ghost to which the melting point of a lithium contained a manganic acid ghost, nickel, or chromium] low. I think that the diffusion of a lithium is easier than diffusion of transition metals, such as manganese, and a reaction advances by being spread into the manganic acid ghost particle to which the lithium mainly contained a manganic acid ghost particle, nickel, or chromium. When based on this idea, selection of the manganic acid ghost particle containing a manganic acid ghost particle, nickel, or chromium was more important than the lithium compound, and by this, the reaction was completed for a short time, and it was considered that it can make the crystalline high lithium manganese spinel oxide to which the target particle size distribution were equal, a lithium nickel manganese spinel oxide, and a lithium chromium manganese spinel oxide generate.

[0020] And if carry out spray drying of the manganese acetate solution, this dryness powder is pyrolyzed at 350-500 degrees C among air, manganic acid ghost particle powder manganese is prepared and this manganic acid ghost particle powder is variously used as a manganese raw material as a result of examination The reaction with a lithium was able to advance promptly at the time of baking, namely, the reactivity of a manganese raw material was able to improve, the reaction was able to be completed in a short time, and, moreover, the crystalline high lithium manganese spinel oxide was able to be made to generate. Moreover, spray drying of the manganese acetate solution containing the nickel acetate or the chromium acetate is carried out. If this dryness powder is pyrolyzed at 350-500 degrees C among air, nickel or chromium content manganic acid ghost particle powder is prepared and this nickel or chromium content manganic acid ghost particle powder is used as a manganese raw material The reactivity of a reaction with a lithium of advance, i.e., a manganese raw material, was able to improve promptly at the time of baking, the reaction was able to be completed in a short time, and, moreover, the crystalline high lithium nickel manganese spinel oxide and the lithium chromium manganese spinel oxide were able to be made to generate.

[0021] The reactivity of a manganese raw material improves by the method of this invention, and the reaction is completed for a short time. And a crystalline high lithium manganese spinel oxide, a lithium nickel manganese spinel oxide, Although it is not yet clear about the reason for the ability to make a lithium chromium manganese spinel oxide generate It is thought that it originates in the manganic acid ghost particle powder, the nickel, or the chromium content manganic acid ghost particle powder prepared by the method of this invention having very high purity, and its high impurity concentration, such as alkali metal and alkaline earth metal, being remarkably low. furthermore, in the manganic acid ghost particle powder which carried out spray drying of the manganese acetate solution containing the nickel acetate or the chromium acetate, and was prepared by the pyrolysis Since the state in the inside of the solution with which nickel or chromium, and manganese were mixed by the ionic state is held, Homogeneity is extremely excellent and originates in the homogeneity in the inside of this raw material powder. It is thought that it is based on the ability of the particle powder which had a uniform metal ion distribution also in the lithium nickel manganese spinel oxide obtained and the lithium chromium manganese spinel oxide to be made to generate.

[0022] Moreover, it is thought that raw material powder is rich in reactivity, and by making 1 - 10% of the weight of moisture contain to the end of mixed powder, carrying out compression molding of this end of mixed powder, and creating a molding object with a molding density of 2g [cc] or more that the lithium manganese spinel oxide particle to which particle size distribution were equal, a lithium nickel manganese spinel oxide particle, and a lithium chromium manganese spinel oxide particle generate. Since it is hard to slide on particle powder with the dry powder which does not contain moisture, therefore is hard to transmit a compression pressure to the whole system uniformly in the case of compression molding, the variation in pressed density arises. On the other hand, since particle powder becomes easy to be slippery in a system by including the moisture of the amount of specification, a compression pressure transmits to the whole system uniformly and a uniform molding object is made, it is thought that it becomes that to which the particle size distribution of the lithium manganese spinel oxide particle which calcinates it and is obtained, a lithium nickel manganese spinel oxide particle, and a lithium chromium manganese spinel oxide particle were equal.

[0023]

[Example] Hereafter, although this invention is explained still in detail based on an example, this invention is not limited only to these examples. In addition, the X diffraction (RIGAKU, Mn-filtered Fe-Kalpha, 40kV and 20mA)

investigated identification of resultant powder, and its crystal structure. Moreover, the gestalt of a particle was observed by scanning-electron-microscope observation.

[0024] Spray drying of the example 1 <manufacture of lithium manganese spinel oxide> manganese acetate solution (concentration =20 % of the weight) was carried out, this dryness powder was pyrolyzed at 400 degrees C among air, and manganic acid ghost particle powder was prepared. Weighing capacity of the this manganic acid ghost particle powder and lithium-hydroxide 1 hydrate $[\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ was carried out so that it might be set to mole-ratio $\text{Li}/\text{Mn}=0.52$, it was mixed mechanically, and 5% of the weight of moisture was sprayed to the end of mixed powder it was obtained. Compression molding of this end of mixed powder was carried out with the roller compactor, and the molding object with a molding density of 2.2g /cc] was created. This molding object was put into the electric furnace and it heated at 700 degrees C, and was made to react in air for 10 hours. The mortar ground the acquired molding object and black powder was obtained. it is lithium manganese spinel oxide ($\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_{2-X}\text{O}_4$) powder, and has good crystallinity, and the particle is shown in the scanning-electron-microscope photograph of drawing 2 as the obtained black powder is shown in the X diffraction view of drawing 1 -- as -- grain size -- having gathered .

[0025] The electrochemistry property as an electrode active material was evaluated by the potential sweep method about <evaluation of an electrochemistry property>, next the lithium manganese spinel oxide obtained as mentioned above. As a positive-electrode electrode for measurement, the polytetrafluoroethylene was mixed as a binder, KETCHIEN black was mixed to the lithium manganese spinel oxide 5% of the weight as electric conduction material 20% of the weight, and 0.1g weighing capacity of this mixture was carried out to it, and the mesh of titanium was filled up as a charge collector and it considered as the working electrode. A stainless steel mesh was filled up with the metal lithium foil as a negative-electrode electrode. Furthermore, the lithium metal was used as a reference electrode. LiPF_6 What was dissolved by the concentration of 1M was used as an electrolyte into the solvent which mixed ethylene cull BONETO and methylethyl cull BONETO to 1:1 by the volume ratio.

[0026] The electrochemistry measurement cell was constituted using the above positive-electrode working electrode for measurement, the negative electrode, the reference electrode, and the electrolyte. This electrochemical cell is used and they are the potential range of 3.0-4.2V, and current 0.5 mA/cm² at metal lithium electrode criteria. The charge-and-discharge curve was investigated. As an index of the electrochemical activity of this lithium manganese spinel oxide, when the electric capacity of this charge and discharge was calculated, it was 122 mAh/g. Reaction generation conditions and the acquired property of a resultant were shown in Table 1.

[0027] Resultant powder was obtained like the aforementioned example 1 except having changed various the kind, the content moisture contents, the molding densities, burning temperature, and time of examples 2-5, the example 1 of comparison - 4 manganic-acid ghost raw material. The reaction generation conditions at this time and the acquired property of a resultant were shown in Table 1. Each particle powder obtained in the examples 2-5 had structure of the same type as a lithium manganese spinel oxide ($\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_{2-X}\text{O}_4$), crystallinity was high and the bird clapper was accepted from the particle to which particle size distribution are equal. On the other hand, the particle powder obtained in the example 1 of comparison was the mixture of a lithium manganese spinel oxide and a manganic acid ghost ($\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$). The particle powder obtained in the example 2 of comparison was the mixture of a lithium manganese spinel oxide and a lithium manganic acid ghost (Li_2MnO_3). Although the particle powder obtained in the example 3 of comparison had structure of the same type as a lithium manganese spinel oxide, it consisted of a particle whose particle size distribution are not regular. Although the particle powder obtained in the example 4 of comparison was a lithium manganese spinel oxide, crystallinity was low particle powder. The electric capacity of the charge and discharge investigated like the aforementioned example 1 was shown in Table 1. It turns out that the outstanding lithium manganese spinel oxide in which the electric capacity of the charge and discharge at the time of using the lithium manganese spinel oxide obtained in the examples 1-5 from these results shows the big value to compared with the thing of the examples 1-4 of comparison, and high electrochemical activity is shown by this invention is obtained.

[0028]

[Table 1]

	酢酸塩熱分解温度 (℃)	Li/Mn モル比	含有 水分量 (重量%)	成型 密度 (g/cc)	焼成		反応生成物	充放電 電気容量 (mAh/g)
					温度 (℃)	時間 (hrs)		
実施例 1	400	0.52	5.0	2.2	700	10.0	Li-Mn スピネル酸化物	122
実施例 2	500	0.52	5.0	2.4	800	5.0	Li-Mn スピネル酸化物	115
実施例 3	400	0.52	1.0	2.3	600	10.0	Li-Mn スピネル酸化物	118
実施例 4	450	0.52	4.5	2.2	750	6.0	Li-Mn スピネル酸化物	120
実施例 5	400	0.52	8.5	2.5	500	10.0	Li-Mn スピネル酸化物	114
比較例 1	700	0.52	5.0	2.2	650	10.0	Li-Mn スピネル酸化物 + $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$	75
比較例 2	550	0.52	1.0	2.0	850	5.0	Li-Mn スピネル酸化物 + Li_2MnO_3	80
比較例 3	400	0.52	0.5	1.8	600	5.0	Li-Mn スピネル酸化物 粒度分布不均齊	92
比較例 4	500	0.52	10.0	1.5	500	10.0	Li-Mn スピネル酸化物 結晶性低い	85

[0029] Spray drying of the mixed-water solution (concentration =20 % of the weight, nickel/Mn=1/4) of example 6 <manufacture of lithium nickel manganese spinel oxide> manganese acetate and a nickel acetate was carried out, this dryness powder was pyrolyzed at 400 degrees C among air, and manganese-nickel multiple-oxide particle powder was prepared. Weighing capacity of the this manganese-nickel multiple-oxide particle powder and lithium-hydroxide 1 hydrate $[\text{Li}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}]$ was carried out so that it might be set to mole-ratio $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{nickel})=0.52$, mechanically, it mixed and 5% of the weight of moisture was sprayed to the end of mixed powder it was obtained. Compression molding of this end of mixed powder was carried out, and the molding object with a molding density of 2.0g [cc] was created. This molding object was put into the electric furnace, and it heated at 650 degrees C, and was made to react in air for 10 hours. The mortar ground the acquired molding object and black powder was obtained. the obtained black powder -- the result of an X diffraction view -- lithium nickel manganese spinel oxide ($\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_{2-X-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$) powder -- it is -- good crystallinity -- having -- **** -- the particle -- scanning-electron-microscope observation to grain size -- having gathered.

[0030] The electrochemistry property as an electrode active material was evaluated by the potential sweep method about <evaluation of an electrochemistry property>, next the lithium nickel manganese spinel oxide obtained as mentioned above. As a positive-electrode electrode for measurement, the polytetrafluoroethylene was mixed as a binder, KETCHIEN black was mixed to the lithium nickel manganese spinel oxide 5% of the weight as electric

conduction material 20% of the weight, and 0.1g weighing capacity of this mixture was carried out to it, and the mesh of titanium was filled up as a charge collector and it considered as the working electrode. A stainless steel mesh was filled up with the metal lithium foil as a negative-electrode electrode. Furthermore, the lithium metal was used as a reference electrode. LiPF₆ What was dissolved by the concentration of 1M was used as an electrolyte into the solvent which mixed ethylene cull BONETO and methylethyl cull BONETO to 1:1 by the volume ratio.

[0031] The electrochemistry measurement cell was constituted using the above positive-electrode working electrode for measurement, the negative electrode, the reference electrode, and the electrolyte. This electrochemical cell is used and they are the potential range of 3.0-4.9V, and current 0.5 mA/cm² at metal lithium electrode criteria. The charge-and-discharge curve was investigated. As an index of the electrochemical activity of this lithium nickel manganese spinel oxide, when the electric capacity of this charge and discharge was calculated, it was 100 mAh/g. Reaction generation conditions and the acquired property of a resultant were shown in Table 2.

[0032] Resultant powder was obtained like the aforementioned example 6 except having changed various the kind of examples 7-10, example 5 of comparison - 8 manganese-nickel multiple-oxide raw material, a content moisture content, molding density, burning temperature, and firing times. The reaction generation conditions at this time and the acquired property of a resultant were shown in Table 2. Each particle powder obtained from Table 2 in the examples 6-10 had structure of the same type as a lithium nickel manganese spinel oxide (Li_{1+X}Mn_{2-X-y}Ni_yO₄), crystallinity was high and the bird clapper was accepted from the particle to which particle size distribution are equal. On the other hand, the powder obtained in the example 5 of comparison was the mixture of a lithium nickel manganese spinel oxide and a nickel oxide (NiO). The particle powder obtained in the example 6 of comparison was the mixture of a lithium nickel manganese spinel oxide and a lithium manganic acid ghost (Li₂MnO₃). Although the particle powder obtained in the example 7 of comparison had structure of the same type as a lithium nickel manganese spinel oxide, it consisted of a particle whose particle size distribution are not regular. Although the particle powder obtained in the example 8 of comparison was a lithium nickel manganese spinel oxide, crystallinity was low particle powder. The electric capacity of the charge and discharge investigated like the aforementioned example 6 was shown in Table 2. It turns out that the outstanding lithium nickel manganese spinel oxide in which the electric capacity of the charge and discharge at the time of using the lithium nickel manganese spinel oxide obtained in the examples 6-10 from these results shows the big value to compared with the thing of the examples 5-8 of comparison, and high electrochemical activity is shown by this invention is obtained.

[0033]

[Table 2]

	酢酸Li・ 酢酸Mn熱 分解温度 (°C)	Li/Mn+Ni モル比	含有 水分量 (重量%)	成型 密度 (g/cc)	焼成		反応生成物	充放電 電気容量 (mAh/g)
					温度 (°C)	時間 (hrs)		
実施例6	400	0.52	5.0	2.0	650	10.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物	100
実施例7	500	0.52	8.0	2.5	800	6.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物	92
実施例8	380	0.52	2.0	2.2	480	10.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物	94
実施例9	400	0.52	5.5	2.1	600	7.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物	96
実施例10	450	0.52	10.0	2.6	750	8.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物	97
比較例5	750	0.52	6.0	2.3	700	8.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物 + NiO	55
比較例6	800	0.52	4.0	2.1	850	5.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物 + Li ₂ MnO ₃	62
比較例7	450	0.52	0.5	1.7	800	6.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物 粒度分布不均	72
比較例8	400	0.52	5.0	1.9	500	10.0	Li-Mn-Niスピネル酸化物 結晶性低い	69

[0034] examples 11-14 and the mixed-water solution (concentration = -- 20% of the weight) of the example 9-12 <manufacture of lithium chromium manganese spinel oxide> manganese acetate of comparison, and a nickel acetate nickel/Mn=1/4 -- replacing with -- the mixed-water solution (concentration = -- 20% of the weight) of manganese acetate and a chromium acetate Resultant powder was obtained like the aforementioned example 6 except having changed various the kind, the content moisture contents, the molding densities, burning temperature, and time of the manganese-chromium multiple-oxide raw material prepared using Cr/Mn=1/4. The reaction generation conditions at this time and the acquired property of a resultant were shown in Table 3. Each particle powder obtained in the examples 11-14 had structure of the same type as a lithium chromium manganese spinel oxide (Li_{1+X}Mn_{2-X-y}Cr_yO₄), crystallinity was high and the bird clapper was accepted from the particle to which particle size distribution are equal. On the other hand, the particle powder obtained in the example 9 of comparison was the mixture of a lithium chromium manganese spinel oxide and a manganic acid ghost (gamma-Mn₂O₃). The particle powder obtained in the example 10 of comparison was the mixture of a lithium chromium manganese spinel oxide and a lithium manganic acid ghost (Li₂MnO₃). Although the particle powder obtained in the example 11 of comparison had structure of the same type as a lithium chromium manganese spinel oxide, it consisted of a particle whose particle size distribution are not regular. Although the particle powder obtained in the example 12 of comparison was a lithium chromium manganese spinel oxide, crystallinity was low particle powder.

The electric capacity of the charge and discharge investigated like the aforementioned example 6 was shown in the <evaluation of electrochemistry property> table 3. It turns out that the outstanding lithium chromium manganese spinel

oxide in which the electric capacity of the charge and discharge at the time of using the lithium chromium manganese spinel oxide obtained in the examples 11-14 from these results shows the big value to compared with the thing of the examples 9-12 of comparison, and high electrochemical activity is shown by this invention is obtained.

[0035]

[Table 3]

	前焼成・ 酸処理熱 分解温度 (°C)	Li/Mn/Cr モル比	含有 水分量 (重量%)	成型 密度 (g/cc)	焼成		反応生成物	充放電 電容量 (mAh/g)
					温度 (°C)	時間 (hrs)		
実施例11	500	0.52	5.0	2.3	750	8.0	Li-Mn-Cr ₂ S ₄ 酸化物	93
実施例12	450	0.52	2.0	2.2	650	10.0	Li-Mn-Cr ₂ S ₄ 酸化物	98
実施例13	400	0.52	6.5	2.4	700	8.0	Li-Mn-Cr ₂ S ₄ 酸化物	96
実施例14	450	0.52	9.5	2.5	550	10.0	Li-Mn-Cr ₂ S ₄ 酸化物	95
比較例9	750	0.52	5.0	2.3	650	10.0	Li-Mn-Cr ₂ S ₄ 酸化物 γ-Mn ₂ O ₃	83
比較例10	700	0.52	3.0	2.2	850	8.0	Li-Mn-Cr ₂ S ₄ 酸化物 Li ₂ MnO ₃	52
比較例11	450	0.52	0.7	2.1	650	8.0	Li-Mn-Cr ₂ S ₄ 酸化物 粒度分布不均質	74
比較例12	500	0.52	6.0	1.5	550	10.0	Li-Mn-Cr ₂ S ₄ 酸化物 結晶性低い	65

[0036]

[Effect of the Invention] According to this invention, moreover, it is possible to offer the crystalline high lithium manganese spinel oxide particle powder to which grain size was equal with short-time baking, lithium nickel manganese spinel oxide particle powder, and lithium chromium manganese spinel oxide particle powder. Moreover, it acts as a positive active material of a lithium cell, and the lithium manganese spinel oxide particle powder obtained by this invention, lithium nickel manganese spinel oxide particle powder, and lithium chromium manganese spinel oxide particle powder have high electromotive force, and it is useful as a charge of positive-active-material material of the lithium cell in which the formation of high-energy density is possible.

[Translation done.]

* * NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Carry out spray drying of the manganese acetate solution, pyrolyze this dryness powder at 350-500 degrees C among oxygen content gas, and manganic acid ghost particle powder is prepared. Mix this manganic acid ghost particle powder and lithium compound, and 1 - 10% of the weight of moisture is added to this end of mixed powder. The manufacture method of the lithium manganese spinel oxide particle powder which carries out compression molding of this end of moisture content mixed powder, and is characterized by grinding after acquiring a molding object with a molding density of 2g [/cc] or more and calcinating this molding object in oxygen content gas.

[Claim 2] The manufacture method according to claim 1 that the ranges of the mixed rate of manganic acid ghost particle powder and a lithium compound are 0.50-0.65 in a Li/Mn mole ratio.

[Claim 3] Spray drying of the manganese acetate solution containing the nickel acetate or the chromium acetate is carried out. Pyrolyze this dryness powder at 350-500 degrees C among oxygen content gas, and nickel or chromium content manganic acid ghost particle powder is prepared. This nickel or chromium content manganic acid ghost particle powder, and a lithium compound are mixed. Add 1 - 10% of the weight of moisture to this end of mixed powder, carry out compression molding of this end of moisture content mixed powder, and a molding object with a molding density of 2g [/cc] or more is acquired. The manufacture method of the lithium manganese spinel oxide particle powder characterized by grinding after calcinating this molding object in oxygen content gas, or lithium chromium manganese spinel oxide particle powder.

[Claim 4] The manufacture method according to claim 3 that the ranges of the mixed rate of nickel or chromium content manganic acid ghost particle powder, and a lithium compound are 0.50-0.65 in Li/(Mn+nickel), or Li/(Mn+Cr) mole ratio.

[Translation done.]